

JP 9-328651

AN 1998:10583 CAPLUS
 DN 128:103444
 TI Pigmented UV-curable compositions giving cured coating with good workability and adhesion on wide-ranging substrates
 IN Kikuchi, Akira
 PA Toyo Ink Mfg. Co., Ltd., Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 19 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C09D163-00
 ICS C08G059-40; C08L057-02; C08L063-00; C08L093-04; C09D005-00
 CC 42-10 (Coatings, Inks, and Related Products)
 FAN. CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
✓ PI	JP 09328651	A2	19971222	JP 1996-146880	19960610
PRAI	JP 1996-146880		19960610		

AB The title compns. (A) **epoxy** resins liq. at room temp., (B) .gtoreq.1 of **petroleum resins, terpene resins, and rosin**, (C) **cationic photoinitiators** (light absorption area in 350-450 nm being .gtoreq.10% of overall light absorption area of 200-500 nm range), and (D) pigments. A compn. comprising UVR-6110 75, YS Polystar T-145 20, CD-1012 5, and R-580 100 parts gave a photocured coating on Al with coating pencil hardness 3H.

ST photocurable **epoxy** coating pigmented; **petroleum resin** pigmented photocurable **epoxy** coating; **terpene resin** pigmented photocurable **epoxy** coating; **rosin** pigmented photocurable **epoxy** coating

IT Resin acids
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (hydrogenated, esters with pentaerythritol; pigmented UV-curable compns. giving cured coating with good workability and adhesion on wide-ranging substrates)

IT Coating materials
 (photocurable; pigmented UV-curable compns. giving cured coating with good workability and adhesion on wide-ranging substrates)

(IT) **Epoxy resins, uses**
Petroleum resins
Rosin
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (pigmented UV-curable compns. giving cured coating with good workability and adhesion on wide-ranging substrates)

IT **Terpenes, uses**
 RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
 (polymers; pigmented UV-curable compns. giving cured coating with good workability and adhesion on wide-ranging substrates)

IT 82799-44-8, Kayacure DETX-S 139301-16-9, SarCat CD 1012 200075-02-1, CI 2855
 RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
 (pigmented UV-curable compns. giving cured coating with good workability and adhesion on wide-ranging substrates)

IT 25068-38-6, Epikote 1004 25085-98-7, UVR 6110 63939-13-9, Epikote 154

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-328651

(43)公開日 平成9年(1997)12月22日

(51)Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 163/00	PKS		C 0 9 D 163/00	PKS
C 0 8 G 59/40	NLE		C 0 8 G 59/40	NLE
C 0 8 L 57/02	LMJ		C 0 8 L 57/02	LMJ
63/00	NJM		63/00	NJM
93/04	LSK		93/04	LSK

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平8-146880

(22)出願日 平成8年(1996)6月10日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 菊池 明

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

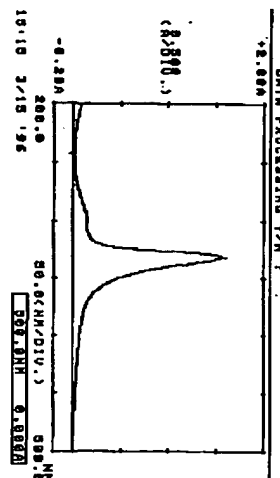
(54)【発明の名称】 紫外線硬化型樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 顔料を含む組成物において、良好な紫外線硬化性を有し、かつ広範な基材に対して良好な密着性と、硬化後の塗膜が優秀な加工性を有する紫外線硬化型樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 常温で液体のエポキシ化合物 (A)、石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂 (B)、200～500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤 (C1)、及び顔料 (E) を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

*** PEAK-PICK ***			
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
332.8	1.552	243.8	0.017



【特許請求の範囲】

【請求項1】 常温で液体のエポキシ化合物(A)、石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂(B)、200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤(C1)、及び顔料(E)を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 常温で液体のエポキシ化合物(A)、石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂(B)、200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤(C2)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)の混合物(D1)及び顔料(E)を含有する紫外線硬化型樹脂組成物であって、該混合物(D1)が200~500nmの範囲の吸光度曲線の全面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%以上であることを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)を含有することを特徴とする請求項1記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 常温で液体のエポキシ化合物(A)が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)を50重量%以上含有することを特徴とする請求項1ないし3いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項5】 常温で液体のエポキシ化合物(A)が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)とその他のエポキシ化合物との混合物であることを特徴とする請求項1ないし4いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項6】 その他のエポキシ化合物が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)以外の常温で液体のエポキシ化合物であることを特徴とする請求項5記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項7】 その他のエポキシ化合物が、常温で固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物及び/又は常温で固体のノボラック型エポキシ化合物であることを特徴とする請求項5記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項8】 石油樹脂が、ケトンホルムアルデヒド樹脂及び/又はキシレンホルムアルデヒド樹脂であることを特徴とする請求項1ないし7いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項9】 金属又はプラスチックフィルム被覆金属を被覆することを特徴とする請求項1ないし8いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項10】 金属が、鉄又はアルミニウムであることを特徴とする請求項9記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項11】 金属又はプラスチックフィルム被覆金属が、板状又は缶状であることを特徴とする請求項9ま

たは10いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項12】 プラスチックフィルムが、ポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項9ないし11いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線照射により速やかに硬化塗膜を形成することができ、かつその形成された塗膜は、基材への密着性、加工性、表面硬度等に優れた硬化塗膜を与える塗料・インキなどの被覆剤として用いられる紫外線硬化型樹脂組成物である。ここにおいて基材としては錫メッキ鋼板、亜鉛メッキ鋼板、電界クロムメッキ鋼板等の表面処理鋼板、アルミ板、ステンレススチールなどの金属板、さらには塩化ビニール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等有機フィルム被覆鋼板、プラスチック板等広範に選択する事が出来る。したがって、その利用分野としては冷蔵庫等家庭電気製品用のプレコート鋼板建築材、缶等各種容器用の鋼板、また永久レジストなど電気回路板用の塗料・インキとして使用が可能である。

【0002】

【従来の技術】従来から塗料・インキに有用な紫外線硬化型組成物は多種提案されている。しかし、本発明者らの欲する顔料を含む塗料・インキについては、含有する顔料が紫外線を遮断もしくは反射する性質を持つので、高速塗装・印刷を鑑みた場合はなほだ不十分な硬化性能に止まると言わざるを得ない状況にある。しかも、従来の紫外線硬化型樹脂組成物の場合は、表面硬度等優位な点がある反面、その加工性、基材への密着性が劣るものであり、プレコート鋼板など塗装後に加工を受ける用途には適用し難いという問題点もあった。

【0003】すなわち、顔料を含む塗料・インキに紫外線を照射し、塗膜の硬化を行う場合塗膜表面に照射された紫外線は出来るだけ反射、吸収等の影響を受けずに塗膜最深部に到達することが望ましい。これが顔料により阻害された場合は塗膜表面の硬化は十分でも、塗膜最深部である塗膜と基材の界面で硬化が不十分となり、密着性の低下等の問題を引き起こす。したがって、顔料を含む塗料・インキにおいては、塗膜を最深部まで十分に硬化せしめるためには、紫外線の透過を良くするか、もしくは透過する紫外線に敏感な開始剤を使用する等の工夫が必要であった。

【0004】例えば特開平7-268222号公報にあるがごとく、含有する顔料の粒子径を制御することにより紫外線の塗膜への透過を良くし、塗膜の硬化を向上する方法が考えられる。しかし、この方法は元来不安定である顔料の分散2次粒子を制御するものであり、その分散工程の制御が煩雑である。その上顔料の分散2次粒子は分散後の時間を経るにしたがい変化するものであり、実用上この方法を安定に使用することは不可能である。

【0005】また、紫外線発生ランプ側の工夫として紫外線の透過を良くする方法としては紫外線発生ランプに封入する金属成分を変更することにより波長範囲が350～450nmの長波長紫外線を発生、これにより紫外線の塗膜への透過を良くするランプの工夫がなされている。しかし、この場合においては上記の長波長紫外線に感応する開始剤、及びその開始剤に好適な紫外線硬化型樹脂組成物の開発が求められている。

【0006】さらには硬化が十分であっても形成された塗膜に良好な加工性、密着性を付与する点が重要であり、従来の紫外線硬化型の塗料・インキにおいてはこの点で実用上問題があると言わざるを得ない。この問題を解決するためラジカル系の組成物において例えば特公平1-24168号公報にあるがごとく、特定のオリゴマーに対してさらにエポキシ樹脂を含有することが提案されているが、そもそもラジカル系の組成物は加工性、密着性に支障が多く、これの改良では限界のあるところである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、表面処理鋼板、アルミ板、プラスチックフィルム被覆鋼板、プラスチック板等広範な基材にたいして適用が可能で、顔料を含有しながらも硬化性（表面硬化性、内部硬化性）に優れ、密着性、加工性、表面硬度等に優れた塗膜を与える紫外線硬化型樹脂組成物を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】第1の発明は、常温で液体のエポキシ化合物(A)、石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂(B)、200～500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤(C1)、及び顔料(E)を含有することを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0009】第2の発明は、常温で液体のエポキシ化合物(A)、石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂(B)、200～500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤(C2)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)の混合物(D1)及び顔料(E)を含有する紫外線硬化型樹脂組成物であって、該混合物(D1)が200～500nmの範囲の吸光度曲線の全面積に対して350～450nmの範囲の吸光面積が10%以上であることを特徴とする紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0010】第3の発明は、水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)を含有することを特徴とする第1の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0011】第4の発明は、常温で液体のエポキシ化合物

物(A)が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)を50重量%以上含有することを特徴とする第1の発明ないし第3の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0012】第5の発明は、常温で液体のエポキシ化合物(A)が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)とその他のエポキシ化合物との混合物であることを特徴とする第1の発明ないし第4の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0013】第6の発明は、その他のエポキシ化合物が、常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)以外の常温で液体のエポキシ化合物であることを特徴とする第5の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0014】第7の発明は、その他のエポキシ化合物が、常温で固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物及び/又は常温で固体のノボラック型エポキシ化合物であることを特徴とする第5の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0015】第8の発明は、石油樹脂が、ケトンホルムアルデヒド樹脂及び/又はキシレンホルムアルデヒド樹脂であることを特徴とする第1の発明ないし第7の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0016】第9の発明は、金属又はプラスチックフィルム被覆金属を被覆することを特徴とする第1の発明ないし第8の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0017】第10の発明は、金属が、鉄又はアルミニウムであることを特徴とする第9の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0018】第11の発明は、金属又はプラスチックフィルム被覆金属が、板状又は缶状であることを特徴とする第9の発明または第10の発明記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0019】第12の発明は、プラスチックフィルムが、ポリエステルフィルムであることを特徴とする第9の発明ないし第11の発明いずれか記載の紫外線硬化型樹脂組成物である。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明における常温で液体のエポキシ化合物(A)は、少なくとも1個のエポキシ基を有する化合物で、常温で液体であれば使用が可能であり、来公知の常温で液体の脂環式エポキシ化合物(a)(以下脂環式エポキシ化合物(a)と略す)、常温で液体又は固体の脂肪族エポキシ化合物、常温で液体又は固体の芳香族エポキシ化合物等を、必要に応じて、単独あるいは混合して使用することができるが、紫外線による硬化性の速さから、脂環式エポキシ化合物(a)を50重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは70重量%以上である。

【0021】脂環式エポキシ化合物(a)としては、シ

10

20

30

40

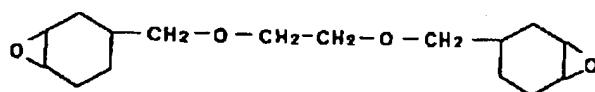
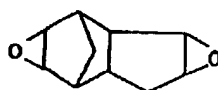
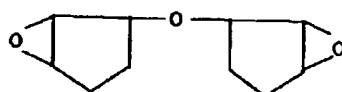
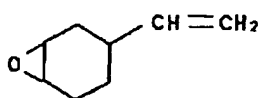
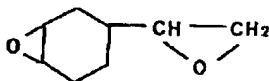
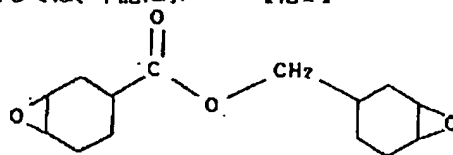
50

5

6

クロヘキセンオキシド、あるいはシクロペンテンオキシドをその分子構造中に含有するものが好適に用いられる。脂環式エポキシ化合物(a)としては、下記に示*

*されるようなものが例示でき、
【0022】
【化1】



【0023】

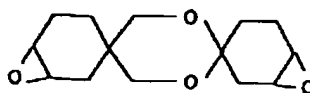
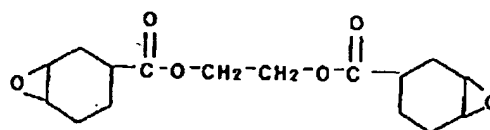
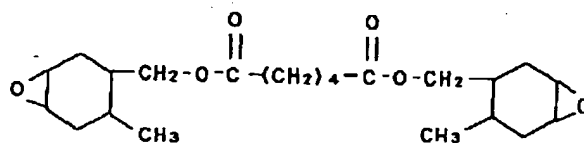
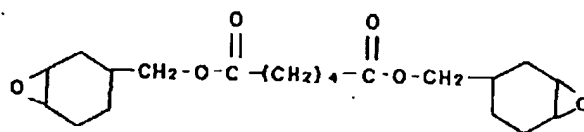
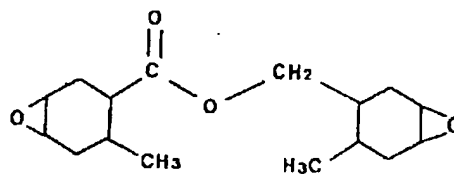
※ ※【化2】

(5)

特開平9-328651

7

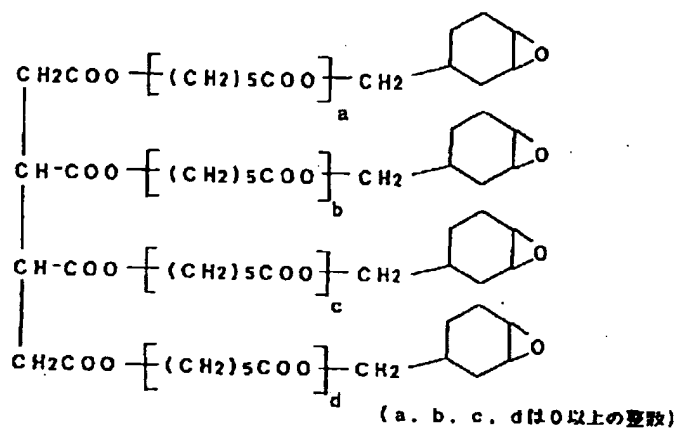
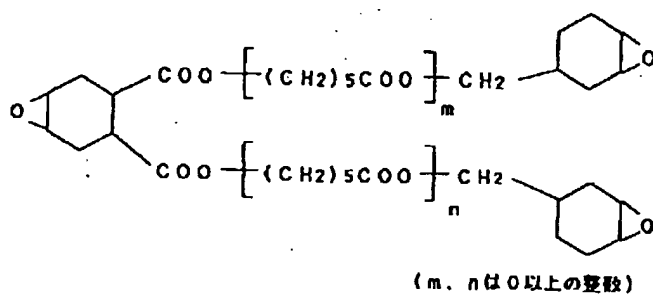
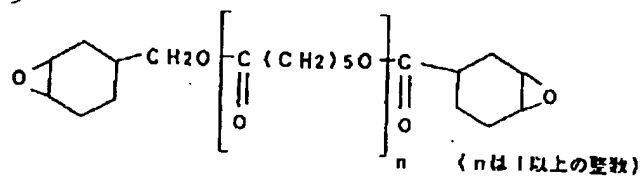
8



【0024】

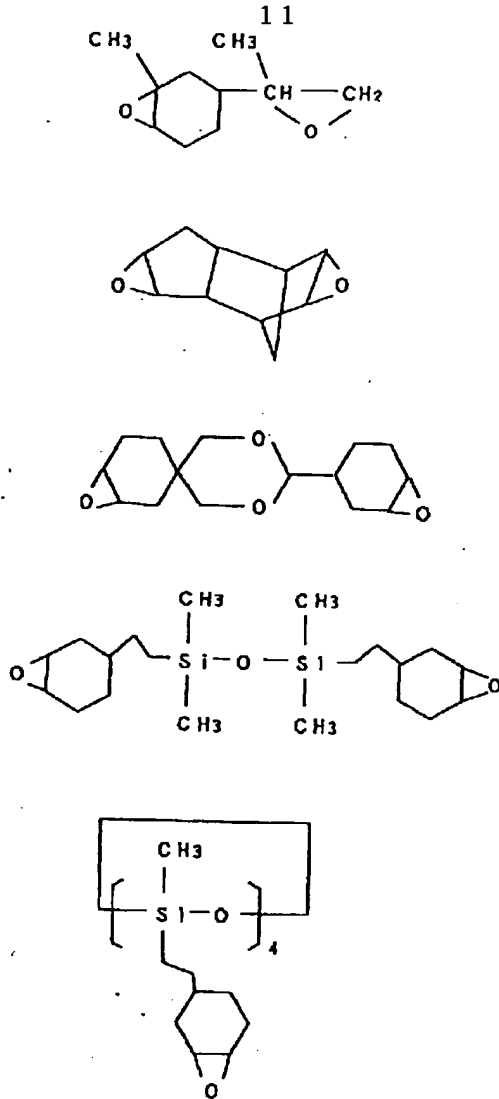
30【化3】

9



【0025】

【化4】



【0026】具体的にはUVR-6110、UVR-6199（以上UCC社製）、セロキサイド2083、セロキサイド2085、エポリドGT-302、エポリドGT-303、エポリドGT-401、エポリドGT-402、ETHB、CHXO（以上ダイセル化学社製）等を使用することができる。

【0027】本発明においては、上記した脂環式エポキシ化合物（a）以外のその他のエポキシ化合物を、脂環式エポキシ化合物（a）と併用することができる。脂環式エポキシ化合物（a）以外のその他のエポキシ化合物としては、常温で液体のエポキシ化合物も常温で固体のエポキシ化合物も使用できる。

【0028】脂環式エポキシ化合物（a）と併用し得る常温で液体のエポキシ化合物のうち、常温で液体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、脂肪族エポキシ化合物やビスフェノール型エポキシ化合物等が挙げられる。脂肪族エポキシ化合物としては、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコールEX-8

12

00シリーズ）、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル（デナコールEX-900シリーズ）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（デナコールEX-211）、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（デナコールEX-321）（以上ナガセ化成工業社製）等が、またビスフェノール型エポキシ化合物としては、エピコート827、エピコート828、エピコート834（以上油化シェルエポキシ社製）等を挙げることができる。またUVR-6200、UVR-6216（UCC社製）などのようなエポキシ化炭化水素類を使用することも出来る。

【0029】脂環式エポキシ化合物（a）と併用される、脂環式エポキシ化合物（a）以外のその他のエポキシ化合物のうち常温で固体のエポキシ化合物としては、常温固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物や常温固体のノボラック型エポキシ化合物が挙げられる。常温固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型のエピコート1001、エピコート1004、エピコート1007、エピコート1009（油化シェルエポキシ社製）ことが可能である。またビスフェノールFを原料とするエピコートE-4004P、エピコートE-4007P、エピコートE-4009P（油化シェルエポキシ社製）を使用してもよい。また常温固体のノボラック型エポキシ化合物としては、EPPN-201、EPPN-202（日本化薬社製）、エピコート152、エピコート154（油化シェルエポキシ社製）等を使用することができる。

【0030】なお、常温固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物や常温固体のノボラック型エポキシ化合物を脂環式エポキシ化合物（a）と併用する場合には、紫外線硬化型樹脂組成物を塗料・インキ等として使用する際の塗工・印刷適性を確保するために粘度を制御することを考慮することも重要である。そのために、常温固体のグリシジルエーテル型エポキシ化合物や常温固体のノボラック型エポキシ化合物と脂環式エポキシ化合物（a）の他に、さらに常温で液体のその他のエポキシ化合物や後述する反応性希釈剤や溶剤類を用いても良い。

【0031】次に本発明の石油樹脂、テルペン系樹脂、ロジン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂（B）に付いて述べる。ここで言う石油樹脂は、石油類のスチームクラッキングによりエチレン、プロピレンなどを製造するエチレンプラントから副生する分解油留分に含まれるジオレフィン および ジオレフィン類を単離せずに重合したものの総称であり、さらに、精製、変性を加えたものを含む。分解油留分によりC₅留分を原料にしたC₅系石油樹脂（別名 脂肪族系石油樹脂）、C₉留分を原料にしたC₉系石油樹脂（別名 芳香族系石油樹脂）また両者を原料にしたC₅C₉共重合石油樹脂 さらには 粗製樹脂を精製、変性した樹脂等があるが、これらより適宜選択使用することが可能である。これらの

樹脂は、三井石油化学社、日本石油化学社、東燃化学社、日本ゼオン社、住友化学社、東ソー社、丸善石油化学社、ヒュルス社、三菱ガス化学社等より種々製造、販売されており容易に入手が可能である。

【0032】本発明においては、芳香族および/または脂肪族ケトンとホルムアルデヒドの付加縮合により得られるケトンホルムアルデヒド樹脂およびその水素添加体、イソシアネート変性体などの誘導体が好適に用いられ、例えばSynthticresin AP、Synthtic resin SK、Synthticresin BL1201 (商品名 ヒュルス社製) を挙げることが出来る。また、メタキシレンとホルムアルデヒドの付加縮合により得られるキシレンホルムアルデヒド樹脂およびメシチレン、フェノールなどにより変性されたその誘導体も本発明においては好適に用いられ、例えば商品名ニカノール (三菱ガス化学社製) として販売されている一連の樹脂を挙げることが出来る。

【0033】テルペン系樹脂は、生松脂、クラフトパルプ、松根チップから得られるテレピン油を原料とする樹脂の総称であり、その誘導体も含む。テルペン系樹脂としては、テルペン重合体、芳香族変性テルペン重合体、テルペン系水素添加樹脂、テルペンフェノール共重合体等が好適に用いられ、例えば商品名YSレジン、クリアロン、YSポリスター、マイティエース (ヤスハラケミカル社) として販売されている。

【0034】ロジン系樹脂は、生松脂、松根チップを水蒸気蒸留、溶剤抽出した残分を原料とする樹脂の総称であり、その誘導体も含む。ロジン系樹脂としてはロジンエステル、水素添加ロジン、水素添加ロジンエステル、重合ロジン、フェノール変性ロジンエステル等が好適に用いられ、例えばエステルガム、ステベライト、ペンタリン、ステベライトエステルの商品名で理化ハーキュレス社より販売されている一連の樹脂を挙げることが出来る。

【0035】本発明において上記したような樹脂 (B) は、エポキシ化合物 (A) 100重量部に対して、3~100重量部含有することが好ましい。すなわちこれらの樹脂 (B) を含有することにより紫外線照射によって形成された硬化塗膜が過度に密な架橋構造を呈することを抑制し、紫外線硬化塗料・インキの欠点として先にも述べた基材への密着性を改善し、広範な基材への適応を可能とするものである。また、これらの樹脂の架橋構造をコントロールする機能により、紫外線照射により形成された塗膜の加工性が向上し、紫外線照射後の折り曲げ、打ち抜き加工等各種の加工に耐えられるものとなる。樹脂 (B) の含有量は、エポキシ化合物100重量部に対して3~100重量部が良好である点先に述べたが、3重量部より少ない場合、樹脂 (B) の有する上記の機能を発揮し難くなり、一方100重量部より多い場合、架橋構造が疎に成りすぎ表面硬度の低下を引き起こ

しやすい。

【0036】次に本発明に使用するカチオン光開始剤について述べる。本発明に使用するカチオン光開始剤は、

① 200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤 (C1)

② 200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤 (C2) と水素引き抜き作用を有する光増感剤 (C3) の混合物 (D1)

③ 200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%以上であるカチオン光開始剤 (C1) と水素引き抜き作用を有する光増感剤 (C3) の混合物

のいずれであっても良い。また、③の場合、さらにカチオン開始剤 (C2) を併用してもよい。

【0037】本発明においては、上記①②③の吸光域が重要である。すなわち本発明の目的である顔料を含む樹脂組成物において、顔料は入射する光の全波長に対して一定の波長域を吸収し、かつ、ある波長域を反射することにより特定の色相を発揮するものである。たとえば、酸化チタン等白色顔料においては通常350nm以下の波長域を吸収し、450nm以上の波長域を反射している。従ってこのような顔料を含む組成物において塗布後の塗料・インキ塗膜を表面のみならず、内部まで十分且つ安定に硬化させるには、吸収域と反射域の間に位置する350~450nmの波長域が重要であり、この波長域に官能する光開始剤が有用な所以である。

【0038】ここでカチオン光開始剤 (C1) (C2) は紫外線域の光により励起し、エポキシ基の開環触媒となるブレンステッド酸やルイス酸を発生するものである。例えば 低求核性アニオンを持ったジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩やその関連化合物、もしくは同様に低求核性アニオンを持ったアリールジアゾニウム塩、また鉄アレーン錯体をあげることが出来る。

【0039】その中において本発明におけるカチオン光開始剤 (C1) は前述の条件を満たすものであればその化学構造を問わないが、具体例としてはジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネイトであるCD-1012 (商品名: SARTOMER社製)、PCI-019、PCI-021 (商品名: 日本化薬社製) などを挙げることが出来る。例えばCD-1012は、図1に例示するように200~500nmの吸光度曲線の全面積に対する350~450nmの範囲の吸光面積は23%であり本発明の条件を満たすものである。なお、吸光面積は下記の条件に従って求めた。

分光光度計: 島津製作所社製 UV-160A

測定波長域: 200~500nm

吸光度範囲: 0~2.0Abs

測定温度 : 23℃

測定濃度 : 最大ピークにおいて1.5~2.0Absになるよう試料濃度を調整した。

面積比率 : 200~500nmの吸光度曲線全面積に対する350~450nm域の比率を重量法により求めた。

【0040】次に200~500nmの範囲の吸光度曲線の全吸光面積に対して350~450nmの範囲の吸光面積が10%未満のカチオン開始剤(C2)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)の混合物(D1) 10 について述べる。かかる混合物(D1)は、200~500nmの吸光度曲線の全面積に対して350~450nmの範囲の面積が10%以上と成るよう調整すればよい。

【0041】ここで使用するカチオン開始剤(C2)としては、前出のカチオン開始剤(C1)と同様のものが例示できるが、350~450nmの範囲の吸光面積が10%未満である点のみが異なる。係るカチオン光開始剤としては、200~500nmの範囲に感応して硬化反応の開始能を有するものであれば使用が可能であり、例えばUVI-6990、UVI-6974(商品名: UCC社製)、SP-150、SP-170(商品名: 旭電化社製)、さらにはCI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2734、CI-2855(商品名: 日本曹達社製)が有用である。

【0042】混合使用する水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)は、紫外線の長波長域、例えば300nm以上の長波長域に特性吸収を有するものが好ましい。係る水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)としては、ベンゾフェノン系、チオキサントン系が好ましい。*30

表1

200~500nmの吸光度曲線に対する350~450nmの面積比率

		面積比率
1	CI-2855単独	1 %
2	CI-2855:100重量部とDETX-S:1重量部	19 %
3	CI-2855:100重量部とDETX-S:5重量部	45 %
4	DETX-S単独	76 %

【0047】本発明においては、表1における2および3の組成が混合物(D1)として用いられる。さらにDETX-Sを増量することも可能ではあるが、チオキサントン系の光増感剤は塗膜の黄変を引き起こしやすく使用量には注意することが重要であり、例えばCI-2855:100重量部に対してDETX-Sは100重量部以下が適当である。

【0048】本発明においては、(D1)の場合と同様に、単独で使用可能であるカチオン光開始剤(C1)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)とを併用し※50

*例えばチオキサントン系としては、KAYACUREシリーズよりITX、QTX、CPTX、DETX-S(商品名: 日本化薬社製)等が挙げられる。

【0043】本発明における混合物(D1)は、前述の如くこれらのカチオン光開始剤(C2)と、水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)を適宜混合使用するわけであるが、この混合物(D2)がカチオン開始剤(C1)と同様に顔料含有の樹脂組成物において、塗料・インキ塗膜を表面のみならず、内部まで十分且つ安定に硬化し得る点について、必ずしも明確ではない。

【0044】「UV・EB硬化材料」93頁(シーエムシー社、1992年発行)にも記載されるように、カチオン硬化機構においても、ブレンステッド酸の発生段階においてはラジカルの関与が予想出来、水素引き抜き作用を有する光増感剤がブレンステッド酸の発生を促進し、ひいてはカチオン硬化機構を促進するのではないかと考えられてはいるが、水素引き抜き作用を有する光増感剤がブレンステッド酸の発生することはまだ確認されていない。

20 【0045】以上混合物(D1)について、カチオン光開始剤(C2)としてCI-2855、水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)としてKAYACURE DETX-Sを例に説明する。それぞれの吸光度曲線は図2、3に示すとおりであり、測定条件は前述と同様である。図4、5には混合物の吸光度曲線を示す。図2からCI-2855は特性吸収が331nmであり、DETX-Sは385.5nmであることが判る。これらを混合した場合の面積比率を下表に示す。

【0046】

【表1】

※たり、あるいはカチオン光開始剤(C1)とカチオン光開始剤(C2)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)とを併用したりすることも可能である。

【0049】以上のカチオン光開始剤(C1)、混合物(D1)やカチオン光開始剤(C1)と水素引き抜き作用を有する光増感剤(C3)の混合物等の使用量は、常温で液体のエポキシ化合物(A)100重量部に対して、0.1重量部以上、10重量部以下であることが好ましく、より好ましくは1重量部以上、7重量部以下である。常温で液体のエポキシ化合物(A)に対して、カ

17

チオン開始剤(C1)や混合物(D1)等の量が少ない場合、紫外線照射時の硬化が不十分に成りやすい。一方、多すぎる場合は発生するプレンステッド酸等により硬化塗膜の耐水性の低下等の弊害が懸念される。

【0050】顔料(E)について、本発明に供する顔料としては、無機顔料、有機顔料等その種類を問うものではない。種々の顔料は、その顔料に応じた波長域に特性吸収を有するものであるが、上述した白色顔料の場合と同様に、白色以外の種々の顔料の場合も350~450 nmの範囲の吸光面積が10%以上のカチオン開始剤(C1)や混合物(D1)を用いることによって、その理由は良くは分からないが、密着性、加工性等に優れた硬化塗膜を得ることができる。無機顔料としては、クロム酸塩、フェロシアン化物、各種金属の酸化物、硫化物、セレン化物、硫酸塩、ケイ酸塩、炭酸塩、リン酸塩等を使用する事が出来、またアルミ粉末の如き金属粉末の使用も可能である。各種金属の酸化物としては、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。有機顔料としては、不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、塩基性染め付けレーキ顔料、酸性染め付けレーキ顔料、キナクリドン系顔料、チオキサジン系顔料等各種の顔料を使用する事が出来る。

【0051】顔料(E)を含有する本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を作成するに当たっては、高速攪拌装置により分散することも出来るが、より好ましくはサンドミル、ボールミル等の金属、ガラス、セラミックスなどビーズメディアの衝撃力による方法、3本ロール、2本ロール等の機械的な高剪断力による方法を挙げることが出来る。

【0052】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物には、各種の添加剤を使用することが出来る。すなわち顔料分散剤、色分かれ防止剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、消泡剤、潤滑剤等の機能を有するシリコン系、アクリル系、天然油脂系等の各種添加剤である。また必要に応じて塗工適性・印刷適性等を勘案して、粘度調整のための反応性希釈剤、溶剤類を使用してもよい。ここで反応性希釈剤として好適なのは、エポキシ基に対して反応性を有する低粘度の化合物である。エポキシ基に反応性を有する官能基としては水酸基、ビニルエーテル基をあげることができ、また粘度としては25℃で100cps以下の粘度を有する化合物が最適である。これらの反応性希釈剤、溶剤類を使用することにより、塗装時のレベリング性等を改善することが出来る。

【0053】ビニルエーテル基を有する希釈剤としては、トリエチレングリコールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、エチレングリコールモノ

18

ビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ブタンジールジビニルエーテル、ヘキサジメタノールジビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、2,2-ビス(4-ビニロキシエトキシフェニル)プロパン、1,4-ビス(2-ビニロキシエトキシ)ベンゼン等が挙げられ、具体的にはラビキュアーDVE-3、ラビキュアーCHVE、ラビキュアーHBVE、ラビキュアーPECP、ラビキュアーDDVE(以上ISP社製)、ベクトマー4010(アライドシグナル社製)、M-VE、E-VE、P-VE、iB-VE、EG-MVE、DGE-DVE、BD-DVE、HD-DVE、CHDM-DVE、CH-VE(以上BASF社製)、CEVE、HEVE、DEG-DVE、TEG-DVE、PBA-DEVE、HQ-DEVE(日曹丸善ケミカル社製)などを適宜使用する事が出来る。

【0054】水酸基を有する希釈剤としては、脂肪族、または芳香族のアルコール類、グリコール類、グリセリン、エチレングリコールのモノエーテル類、プロピレングリコールのモノエーテル類、フェノール類などを使用することが出来る。

【0055】さらには、それ自体はエポキシ基と反応しないものの紫外線に対してラジカル反応性を有するアクリレート化合物、メタクリレート化合物を含有することも可能である。この場合、カチオン性反応に対してラジカル反応性はその反応速度が早く、また短時間に反応が終了する点を利用し、紫外線照射後のタック感を速やかに消失する。さらには、紫外線照射量の削減(紫外線ランプ本数の削減)にも効果を有する。使用するアクリレート化合物としては、イソアミルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ブトキシアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシジプロピレンアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシプロピエチレングリコールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、イソボニルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチル-ヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルアジドフェニルエーテル、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールの多量化物のジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジメタノールジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシドの多量化物で変性されたビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノ

ールAジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物、これらビスフェノールA骨格をビスフェノールFに変更した化合物、トリメチロールアロバントリアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールアロバントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、イソシアヌル酸トリアクリレート、ウレタン骨格を有するアクリレート、2価アルコールと2塩基酸の反応物を骨格とするアクリレート、多価アルコールと多塩基酸の反応物を骨格とするアクリレートなどであり、メタアクリレート化合物としては上記と同様の骨格を有する化合物のメタアクリレート化合物をあげることが出来る。この時、より好ましくは紫外線照射によりラジカル反応を開始するラジカル光開始剤、また使用するラジカル開始剤に対して適当な光増感剤を使用してもよい。ただし、アミン系の光増感剤はその塩基性からカチオン反応を阻害する場合があります、勘案を必要とする。

【0056】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、金属、木材、ガラス、プラスチック等の基材に使用できるが、金属、プラスチックフィルム被覆金属に適用（塗装・硬化）されることが好ましいものであり、冷蔵庫等家庭電気製品用のアレコート鋼板用、建築材用、缶等各種容器用、また永久レジストなど電気回路板用の塗料・インキとして使用が可能である。

【0057】金属、プラスチックフィルム被覆金属は、板状、缶状の金属、板状、缶状のプラスチックフィルム被覆金属であることが好ましい。特にプラスチックフィルム被覆絞り金属缶に適用（塗装・硬化）されることが好ましい。板状とは、比較的短いシート状のものであっても、比較的長尺のロール状のものであっても、平たい板状のものであれば良い。また、缶状とは、底、蓋の有無を問わず、また2ピース、3ピースを問わず、円筒状の曲面を有する形状を言う。

【0058】金属としては、錫メッキ鋼板、亜鉛メッキ鋼板、電界クロムメッキ鋼板等の表面処理鋼板、アルミニウム、ステンレススチールなどの金属が挙げられ、種々のスチール（鋼板）、アルミニウム等が好適に使用される。

【0059】プラスチックフィルム被覆金属としては、上記の各種金属にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、塩化ビニル、塩化*

*ビニリデン、ポリカーボネイト等のプラスチックフィルムを張り合わせたものが挙げられる。プラスチックフィルム被覆絞り金属缶とは、上記のようなプラスチックフィルム被覆金属を、200ml～500mlの容量の円筒型に絞り加工したものである。プラスチックフィルム被覆絞り金属缶の場合、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルムで被覆されてなる絞り金属缶であることが好ましい。

【0060】本発明の紫外線硬化型樹脂組成物は、上記のように金属缶やプラスチックフィルム被覆絞り金属缶に好適に用いられるものではあるが、金属缶やプラスチックフィルム被覆絞り金属缶以外にも、ポリエチレンテレフタレートや、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリカーボネイト等のプラスチックフィルム及びプラスチック成型物等の表面にも使用できる。

【0061】これらの基材に塗布する方法としては、ロールコーター、スプレー塗装機、ディップ塗装機、グラビアコーター等を使用出来、また印刷方式としてオフセット、グラビア、ゴム凸版、シルクスクリーン等任意に選択が可能である。

【0062】次に紫外線照射の為のランプはこれも、高圧水銀ランプ、オゾンレス水銀ランプ、メタルハライドランプ等任意に選択できるが、本発明の効果をさらに発揮するためには300nm以上に出力波長を有するランプの使用が望ましい。具体的に述べれば Fusion 社より供給されている商品名Vバルブ、Dバルブ等の無電極ランプの使用が良好な結果をもたらすものである。さらには必要に応じて紫外線照射後に加熱し硬化反応を進めることを施してもよい。特にこのことにより表面硬度、耐水性等の塗膜物性を向上することが可能である。

【0063】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の技術思想を逸脱しない限り、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、例中「部」とは「重量部」を、「%」とは「重量%」を示す。

【0064】〔実施例1〕以下の①、②を溶解混合した後、④を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後③を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。

①UVR-6110

75部

(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a):2官能、UCC社製)

②YSポリスター T-145

20部

(テルペンフェノール共重合体:(B)成分、ヤスハラケミカル社製)

③CD-1012

5部

(カチオン光開始剤:(C1)成分、SARTOMER社製)

④R-580

100部

(酸化チタン:顔料(E)成分、石原産業社製)

21

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0065】〔実施例2〕実施例1と同様の紫外線硬化*

①UVR-6110	75部
(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a):2官能、UCC社製)	
②Synthetic resin SK	20部
(ケトンホルムアルデヒド樹脂:(B)成分、ヒュルス社製)	
③CD-1012	5部
(カチオン光開始剤:(C1)成分、SARTOMER社製)	
④R-580	100部
(酸化チタン:(E)成分、石原産業社製)	

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0067】〔実施例4〕実施例3と同様の紫外線硬化※

①UVR-6110	75部
(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a):2官能、UCC社製)	
②Synthetic resin SK	20部
(ケトンホルムアルデヒド樹脂:(B)成分、ヒュルス社製)	
③CI-2855	4.5部
(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)	
④KAYACURE DETX-S	0.5部
(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)	
⑤R-580	100部
(酸化チタン、石原産業社製)	

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記③④の混合物の350~450nmの吸光面積は、57%であった。

①UVR-6110	75部
(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a):2官能、UCC社製)	
②ニカノール HP-120	20部
(キシレンホルムアルデヒド樹脂:(B)成分、三菱ガス化学社製)	
③CI-2855	4.5部
(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)	
④KAYACURE DETX-S	0.5部
(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)	
⑤R-580	100部
(酸化チタン:(E)成分、石原産業社製)	

22

*型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0066】〔実施例3〕以下の①、②を溶解混合した後、④を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ③を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。

※型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0068】〔実施例5〕以下の①、②を溶解混合した後、⑤を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ③、④を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。③と④の混合物は本発明の混合物(D1)である。

★【0069】〔実施例6〕実施例5と同様の紫外線硬化型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0070】〔実施例7〕以下の①、②を溶解混合した後、⑤を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ③、④を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。③と④の

★40 混合物は本発明の混合物(D1)である。

23

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記③④の混合物の350~450nmの吸光面積は、5*

①UVR-6110	75部
(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a):2官能、UCC社製)	
②ペンタリン H	20部
(ロジン樹脂誘導体:(B)成分、理化ハーキュレス社製)	
③CI-2855	4.5部
(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)	
④KAYACURE DETX-S	0.5部
(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)	
⑤R-580	100部
(酸化チタン:(顔料)、石原産業社製)	

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記③④の混合物の350~450nmの吸光面積は、5※

①UVR-6110	65部
(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a):2官能、UCC社製)	
②エピコート#1004	15部
(グリシジルエーテル型エポキシ化合物、シェル化学社製)	
③ペンタリン H	15部
(ロジン樹脂誘導体:(B)成分、理化ハーキュレス社製)	
④CI-2855	4.5部
(カチオン光開始剤:(C2)成分、日本曹達社製)	
⑤KAYACURE DETX-S	0.5部
(光増感剤:(C3)成分、日本化薬社製)	
⑥R-580	100部
(酸化チタン:(E)成分、石原産業社製)	

この組成物を25℃で500cpsになるまで、ヒドロキシブチルビニルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記③⑤の混合物の350~450nmの吸光面積は、57%で★

①UVR-6110	65部
(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a):2官能、UCC社製)	
②エピコート 154	15部
(ノボラック型エポキシ、シェル化学社製)	
ペンタリン H	15部
(ロジン樹脂誘導体:(B)成分、理化ハーキュレス社製)	
④CI-2855	4.5部

24

*7%であった。

【0071】〔実施例8〕以下の①、②を溶解混合した後、⑤を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ③、④を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。③と④の混合物は本発明の混合物(D)である。

※7%であった。

【0072】〔実施例9〕以下の①、②、③を溶解混合した後、⑥を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ④、⑤を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。④と⑤の混合物は本発明の混合物(D)である。

★あった。

【0073】〔実施例10〕以下の①、②、③を溶解混合した後、⑥を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ④、⑤を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。④と⑤の混合物は本発明の混合物(D)である。

25

(カチオン光開始剤：(C2)成分、日本曹達社製)

⑤KAYACURE DETX-S

(光増感剤：(C3)成分、日本化薬社製)

⑥R-580

(酸化チタン、石原産業社製)

この組成物を25℃で500cpsになるまで、ヒドロキシブチルビニルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記③⑤*

①UVR-6110

(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a)：2官能、UCC社製)

②YSポリスター T-145

(テルペンフェノール共重合体：(B)成分、ヤスハラケミカル社製)

③CD-1012

(カチオン光開始剤(C1)成分、SARTOMER社製)

④CR-50FM

(アルミペースト：(E)成分、旭化成社製)

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0075】〔実施例12〕実施例10と同様の紫外線※

①UVR-6110

(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a)：2官能、UCC社製)

②YSポリスター T-145

(テルペンフェノール共重合体：(B)成分、ヤスハラケミカル社製)

③CD-1012

(カチオン光開始剤：(C1)成分、SARTOMER社製)

④KAYACURE DETX-S

(光増感剤：(C3)成分、日本化薬社製)

⑥R-580

(酸化チタン、石原産業社製)

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmとなるよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。なお、上記③④の混合物の350~450nmの吸光面積は、63%であった。

★

①UVR-6110

(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a)：2官能、UCC社製)

②YSポリスター T-145

(テルペンフェノール共重合体：(B)成分、ヤスハラケミカル社製)

③UVR-6990

(カチオン光開始剤：(C2)成分、UCC社製)

26

0.5部

100部

*の混合物の350~450nmの吸光面積は、57%であった。

【0074】〔実施例11〕以下の①、②を溶解混合した後、④を加え十分攪拌し、更に高速攪拌装置にて高シエア下に混練する。その後 ③を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。

75部

20部

5部

20部

20※硬化型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0076】〔実施例13〕以下の①、②を溶解混合した後、⑤を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ③、④を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。

75部

20部

4.5部

0.5部

100部

★【0077】〔実施例14〕実施例13と同様の紫外線硬化型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

40 【0078】〔比較例1〕以下の①、②を溶解混合した後、④を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ③を加え再度十分攪拌し、紫外線硬化型樹脂組成物を得た。

75部

20部

5部

27

④R-580

(酸化チタン：(E)成分、石原産業社製)

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。ここでUVR-6990は200～500nmの吸光度曲線の全面積に対する350～450nmの範囲の面積が3%である。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmと成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

*

①UVR-6110

(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a)：2官能、UCC社製)

②Synthetic resin SK

(ケトンホルムアルデヒド樹脂：(B)成分、ヒュルス社製)

③CI-2855

(カチオン光開始剤：(C2)成分、日本曹達社製)

④R-580

(酸化チタン：(E)成分、石原産業社製)

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmと成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0081】〔比較例4〕比較例3と同様の紫外線硬化※

①UVR-6110

(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a)：2官能、UCC社製)

②CD-1012

(カチオン光開始剤：(C1)成分、SARTOMER社製)

③R-580

(酸化チタン：(E)成分、石原産業社製)

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターにて、5μmと成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

【0083】〔比較例6〕実施例5と同様の紫外線硬化★

①UVR-6110

(常温液状の脂環式エポキシ化合物(a)：2官能、UCC社製)

②CI-2855

(カチオン光開始剤：(C2)成分、日本曹達社製)

③KAYACURE DETX-S

(光増感剤：(C3)成分、日本化薬社製)

④R-580

(酸化チタン：(E)成分、石原産業社製)

この組成物を25℃で500cpsになるまで、エチレングリコールモノブチルエーテルにて希釈を行い被覆剤とした。この被覆剤をアルミ板上にロールコーターに

☆て、5μmと成るよう均一に塗布した後、Fusion社製のVバルブ(240w/cm)の下を30m/分の速度で通過し硬化させ試験用試料板を作成した。

28

100部

*【0079】〔比較例2〕比較例1と同様の紫外線硬化型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0080】〔比較例3〕以下の①、②を溶解混合した後、④を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ③を加え再度十分攪拌し、本発明の紫外線硬化型樹脂組成物を得た。③単独では所定の吸光面積を有さない。

75部

20部

5部

100部

20※型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0082】〔比較例5〕以下の①に、③を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ②を加え再度十分攪拌し、紫外線硬化型樹脂組成物を得た。

95部

5部

100部

★型組成物をポリエステル被覆鋼板上に同様に塗布し試験用試料板を作成した。

【0084】〔比較例7〕以下の①に、④を加え十分攪拌し、更に3本ロールにて高ずり応力下に混練する。その後 ②、③を加え再度十分攪拌し、紫外線硬化型樹脂組成物を得た。③と④の混合物は本発明の混合物(D)である。

95部

4.5部

0.5部

100部

【0085】以上の実施例、比較例に対して次の試験を行い評価した。

1. 密着性

JIS K5400に準拠し、ゴバン目カット後セロハンテープ剥離試験により、塗膜が残存した面積で表示。

2. 鉛筆硬度

JIS K5400に準拠し、常温で三菱鉛筆「ユニ」により塗膜が剥離し基材まで達しない最高硬度を表示。

3. 加工性

デュボン衝撃試験機にて1/2インチロッドを使用し、*10

表2

	主な内容	密着性	鉛筆硬度	加工性
実施例	1 テルベン系樹脂使用	100	3H	○
	2 実施例1の基材を変更	100	3H	○
	3 ケトンホルムアルデヒド	100	3H	○
	4 実施例3の基材を変更	100	3H	○
	5 ケトンホルムアルデヒド	100	3H	○
	6 実施例5の基材を変更	100	3H	○
	7 キシレンホルムアルデヒド	100	3H	○
	8 ロジン樹脂誘導体	100	3H	○
	9 グリシジルエーテルエポキシ	100	2H	◎
	10 ノボラック型エポキシ	100	4H	○
	11 アルミペースト	100	3H	○
	12 実施例11の基材を変更	100	3H	○
	13 実施例1に光増感剤(C3)追加	100	4H	○
	14 実施例13の基材を変更	100	4H	○
比較例	1 カチオン開始剤が該当せず	20	4B	△
	2 比較例1の基材を変更	0	4B	×
	3 カチオン開始剤が該当せず	10	6B	△
	4 比較例3の基材を変更	0	6B	×
	5 樹脂(B)を使用せず	0	3H	×
	6 比較例5の基材を変更	0	3H	×
	7 樹脂(B)を使用せず	0	3H	×

【0087】以上の結果に説明を加えると、実施例1～12についてはすでに述べたがごとく密着性、鉛筆硬度、加工性において良好な結果を示している。それに対して、カチオン光開始剤(C1)、カチオン光開始剤(C2)と光増感剤(C3)の混合物(D1)を使用していない比較例1～4においては、硬化が不十分であり鉛筆硬度が劣るものとなっている。また密着性も不十分である。またカチオン光開始剤(C1)、カチオン光開始剤(C2)と光増感剤(C3)の混合物(D1)を使用しているが、樹脂(B)を使用していない比較例5～7においては鉛筆硬度は良好であり、硬化は進んでいると推察できるが、密着性と加工性は劣るものである。*50

*塗膜面の裏側より500gの錘を高さ50cmから落下させ、塗膜に生じたクラックを目視で評価した。

◎：異常なし

○：若干のクラック発生

△：多少のクラック発生

×

×：全面にクラック発生

評価結果を次の表に示す。

【0086】

【表2】

※【0088】

40 【発明の効果】本発明により、顔料を含みかつ良好な硬化性を有するカチオン系の紫外線硬化型樹脂組成物を得ることが出来る。この組成物は、金属、プラスチックへ良好な密着性を示し、また紫外線照射後の形成された塗膜の加工性についても他に見られない優秀な結果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 CD-1012単独の吸光曲線

【図2】 CI-2855単独の吸光曲線

【図3】 DETX-S単独の吸光曲線

【図4】 CI-2855/DETX-S=100/1

(17)

特開平9-328651

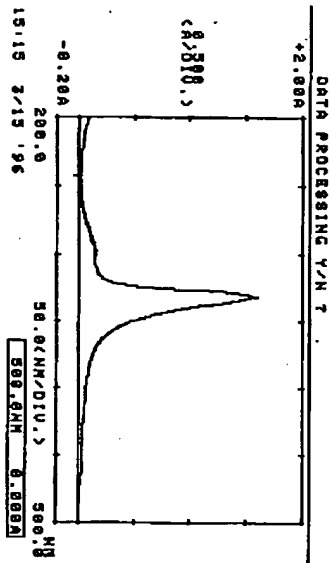
31

の混合物の吸光曲線

【図5】 CI-2855/DETX-S=100/5

【図1】

*** PEAK-PICK ***			
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
332.0	1.352	243.8	0.017

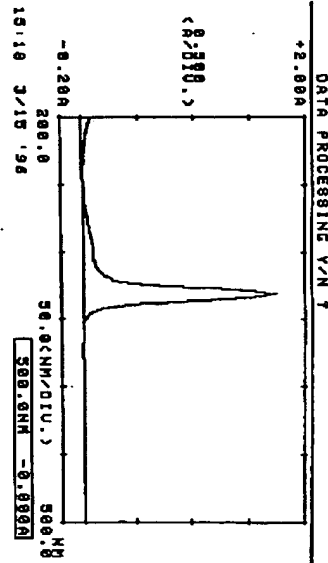


32

の混合物の吸光曲線

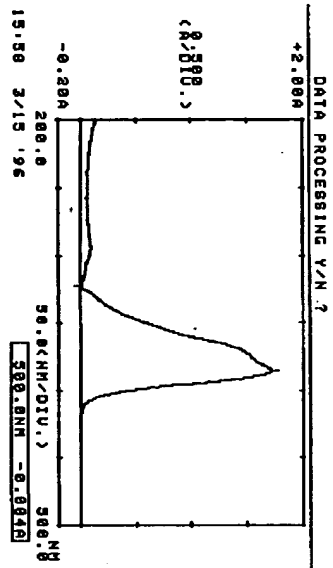
【図2】

*** PEAK-PICK ***			
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
331.0	1.686		



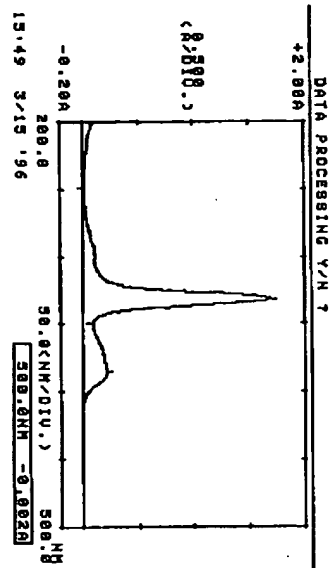
【図3】

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
385.5	1.720	322.0	0.006



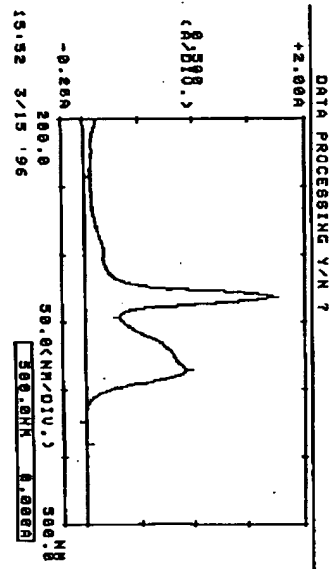
【図4】

-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
385.0	0.215	349.0	0.006
331.5	1.691	249.0	0.008



【図5】

*** PEAK-PICK ***			
-- PEAK --		-- VALLEY --	
λ	ABS	λ	ABS
441.8	0.883	424.8	0.088
385.5	0.948	346.5	0.312
331.5	1.789	243.8	0.033



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C09D 5/00

識別記号

PNW

片内整理番号

FI

C09D 5/00

技術表示箇所

PNW